

УДК 547.822.7+547.825+543.422.25

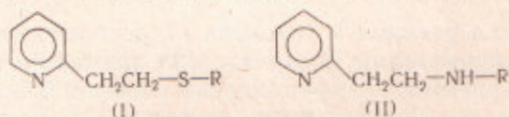
ХИМИЯ

И. Е. ИЛЬЧЕВ, Ю. Е. ИЛЬЧЕВ, Е. Г. РУХАДЗЕ,
член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ

О ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОВ И МЕРКАПТАНОВ

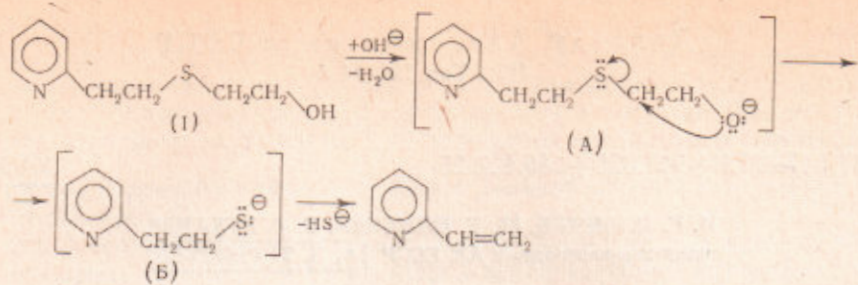
Цианэтилирование ⁽¹⁾ и пиридилэтилирование ⁽²⁾ соединений с подвижными атомами водорода представляет собой наиболее разработанные примеры нуклеофильного присоединения к активированной двойной связи по Михаэлю. Цианэтилированные амины и меркаптаны — довольно нестабильные соединения, легко распадающиеся на исходные ⁽³⁾. Характерным фактом, показывающим лабильность связи цианэтильной группы с атомом азота, является децианэтилирование некоторых N-замещенных β-аминопропионитрилов при их перегонке ⁽⁴⁾. Процесс децианэтилирования наблюдался и при щелочном гидролизе β-алкилмеркаптопропионитрилов ⁽⁵⁾. В отличие от цианэтилированных аминов и меркаптанов, для соответствующих пиридилэтилированных соединений почти не описаны случаи депиридилэтилирования Проффт и Буссе ⁽⁶⁾ сообщили о выделении с выходом 10% 2-(β-меркаптоэтил)-пиридина при термическом расщеплении бис-(2-(2-пиридил-(этил)-сульфида). На термическую неустойчивость ди-(2-пиридил-β-этил)-амина обратили внимание Нельсон и Роджерс ⁽⁷⁾, и-к. спектроскопически обнаружившие значительные количества 2-винилпиридина в свежеперегнанном препарате.

Настоящая работа посвящена изучению устойчивости пиридилэтилированных тиолов и аминов к действию химических агентов (щелочей, кислот) при повышенных температурах. Оказалось, что перегонка соединений типа I ⁽⁸⁾ в присутствии порошкообразной едкой щелочи, металлического натрия и кислого сульфата калия не сопровождалась заметным расщеплением тиоэфиров. Во всех случаях возвращалось 90—95% веществ с неизменными константами (контроль осуществлялся тонкослойной хроматографией на незакрепленном слое окиси алюминия 2-й степени активности по Брокману; подвижная фаза: бензол — хлороформ — метанол 5:5:1,



- | | |
|--|--------------------------------------|
| а) R=CH ₃ ; | б) R=C ₂ H ₅ ; |
| в) R=CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | а) R=CH ₃ ; |
| г) R=CH ₂ C ₆ H ₅ ; | б) R=C ₂ H ₅ ; |
| д) R=CH ₂ CH ₂ OH. | |

проявление — парами вода и облучением у-ф. светом). В то же время при перегонке тиоэфира Id ⁽⁹⁾ в присутствии порошкообразного едкого натра с выходом 89,5% выделен 2-винилпиридин, константы которого хорошо совпадали с литературными данными (т. кип. 48—49° при 10 мм, n_D²⁰ 1,5494, d₄²⁰ 0,9760) ⁽¹⁰⁾. Столь легкое расщепление последнего тиоэфира (Id) можно объяснить легкостью образования аниона А, переходящего в анион Б, который, отщепляя в условиях перегонки сульфгидрил-ион, дает молекулу винилпиридина. В пользу такой схемы говорит обнаружение некоторого количества низкокипящих продуктов в ловушке, охлаждаемой сухим льдом, которые, однако, не идентифицировались.

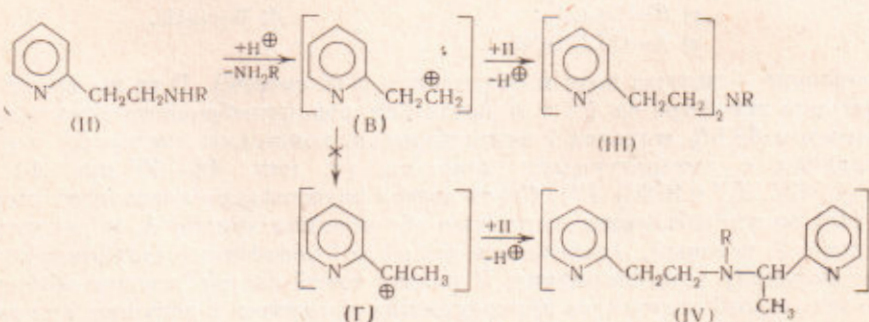


Отщепление протона от углеродного атома, связанного с пиридиновым кольцом, с последующим β -элиминированием атома серы кажется менее вероятным вследствие стабильности в аналогичных условиях тиоэфиров Ia — г. Таким образом, депиридилэтилирование алкилтиоэтилпиридинов, не содержащих функциональных групп в алифатической части молекулы, требует более жестких условий по сравнению с децианэтилированием ⁽³⁾ соответствующих производных.

Длительное нагревание в токе азота 2-(2-(2-этилтио)-этил) пиридина с кислым сульфатом калия (температура бани 170—175°, 25 час.) приводило к выделению газообразного этилмеркаптана, что было доказано улавливанием его в виде меркаптида ртути ⁽¹¹⁾. Винилпиридин при этом полимеризовался под влиянием кислого катализатора.

Монопиридилэтилированные алкиламины II ⁽¹²⁾ расщепляются с выделением свободного винилпиридина только в присутствии бисульфата калия (хроматографический контроль в указанных выше условиях). Длительное нагревание аминов в присутствии $KHSO_4$ при температуре бани около 160° приводит к выделению летучего амина (проба фильтровальной бумажкой с нанесенной каплей 1% раствора бромной меди на выходе из холодильника, а также органолептически). При вакуумной перегонке смеси, после обработки ее концентрированной щелочью для удаления кислоты, кроме исходных аминов, в обоих случаях выделены высококипящие (т. кип. 184—186° при 6,5 мм в случае амина IIa и т. кип. 187—189° при 6,5 мм в случае амина IIб) маслянистые жидкости, при стоянии быстро краснеющие. В и.к. спектрах этих соединений, снятых сразу после их выделения, отсутствовали полосы NH-валентных колебаний. Пропусканием сухого хлористого водорода в метанольные растворы аминов выделены гигроскопичные соли, элементарный анализ которых показал, что их состав соответствует трихлоргидратам бис-пиридилэтилированных алкиламинов.

Рассматриваемая реакция в условиях кислотного катализа может протекать по двум направлениям. В случае, если промежуточно образующийся катион В не претерпевает перегруппировки в катион бензильного типа (Г), высококипящие амины должны иметь строение III. При перегруппировке строение аминов должно соответствовать формуле IV.



Для установления строения аминов были сняты спектры п.м.р. их хлоргидратов в тяжелой воде (радиоспектрометр РС-60, комнатная температура, внешний стандарт — гексаметилдисилоксан). Отсутствие в спектрах обоих соединений резонансных сигналов С-метильных групп в слабых полях позволило отбросить предположение о структуре IV и, тем самым, о перегруппировке катиона В. В спектре соединения IIIa ($R = CH_3$), помимо сигналов протонов α -замещенного пиридинового кольца с обычными химическими сдвигами и константами спин-спинового расщепления (¹³), обнаружены синглет протонов метильной группы ($3H, \delta = 3,46$ м.д.) и синглет протонов двух этиленовых мостиков ($8H, \delta = 3,97$ м.д.), что подтверждает строение, приписываемое этому соединению. В спектре соединения IIIб ($R = C_2H_5$) обнаружены триплет метильной группы ($3H, \delta = 2,12$ м.д., $J_H = 15$ гц), квадруплет метиленовых протонов этильной группы ($\delta = 3,97$ м.д., $J_H = 22$ гц), на который накладывается синглет протонов двух этиленовых мостиков ($\delta = 4,17$ м.д.), общая сумма протонов метиленовых групп по интегральной кривой спектра равна десяти. Таким образом, данные п.м.р. свидетельствуют о том, что впервые наблюдавшаяся реакция транс-пиридилэтилирования протекает без изомеризации промежуточно образующегося катиона.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, Реакции и методы исслед. органич. соединений, в. 2, М., 1952. ² А. А. Артамонов, Б. А. Розенберг, А. К. Шейкман, там же, в. 14, М., 1964. ³ П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, Усп. химии, 35, 1999 (1966). ⁴ П. Ф. Буцкус, Усп. химии, 30, 1352 (1961); F. Withmore, H. Moser et al., J. Am. Chem. Soc., 66, 725 (1944). ⁵ L. Rappoport, A. Smith, M. Newman, J. Am. Chem. Soc., 69, 693 (1947). ⁶ E. Profft, G. Busse, Zs. Chem., 1, 19 (1961). ⁷ C. M. Nelson, J. Rodgers, Inorg. Chem., 6, 1390 (1967). ⁸ И. Е. Ильичев, А. П. Терентьев и др., ЖОХ, 40, 2717 (1970). ⁹ И. Е. Ильичев, В. С. Этлис, А. П. Терентьев, ДАН, 185, 332 (1969). ¹⁰ Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, М., 1960. ¹¹ F. Challenger, H. Hollingworth, J. Chem. Soc., 1959, 61. ¹² H. Reich, R. Levine, J. Am. Chem. Soc. 77, 5434 (1955). ¹³ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения, 2, М., 1969, стр. 122.